

LAMINATED CERAMIC ELECTRONIC COMPONENT AND METHOD FOR MANUFACTURING THE SAME

Publication number: JP2002043164

Publication date: 2002-02-08

Inventor: MIYAZAKI MAKOTO; TANAKA SATORU; KIMURA KOJI; KATO KOJI; SUZUKI HIROSHI

Applicant: MURATA MANUFACTURING CO

Classification:

- international: *B28B1/30; B28B3/02; B28B11/00; C04B35/00; H01F17/00; H01F41/04; H01G4/12; H01G4/30; B28B1/30; B28B3/02; B28B11/00; C04B35/00; H01F17/00; H01F41/04; H01G4/12; H01G4/30; (IPC1-7): H01G4/12; B28B1/30; B28B3/02; B28B11/00; C04B35/00; H01F17/00; H01F41/04; H01G4/30*

- european:

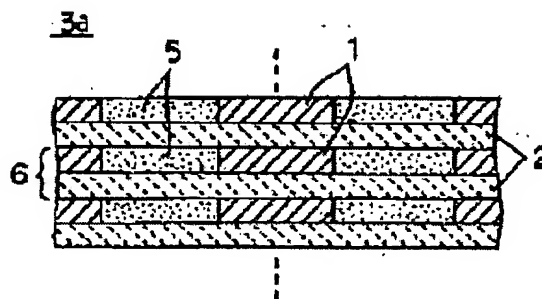
Application number: JP20000221171 20000721

Priority number(s): JP20000221171 20000721

Report a data error here

Abstract of JP2002043164

PROBLEM TO BE SOLVED: To provide a ceramic paste, including highly dispersed ceramic powder. **SOLUTION:** In order to manufacture the ceramic paste, a first dispersion step of dispersing a first mixture including at least ceramic powder and a first organic solvent, a removing step of selectively removing the first organic solvent, and a second dispersion step of dispersing a second mixture made by adding an organic binder to the first mixture, from which the first organic solvent is removed are performed in sequence. The first mixture and/or the second mixture includes the second organic solvent having a higher boiling point than that of the first organic solvent. This ceramic paste is used with advantage, for example, to form a ceramic green layer 5 for absorbing a step on the main surface of a ceramic green sheet 2, so as to substantially eliminate a step due to by the thickness of an internal electrode 1 in a laminated ceramic capacitor.



Data supplied from the esp@cenet database - Worldwide

(19)日本国特許庁 (J P)

(12) 公開特許公報 (A)

(11)特許出願公開番号

特開2002-43164

(P2002-43164A)

(43)公開日 平成14年2月8日(2002.2.8)

(51)Int.Cl. ⁷	識別記号	F I	テームコード(参考)
H 0 1 G 4/12	3 6 4	H 0 1 G 4/12	3 6 4 4 G 0 3 0
B 2 8 B 1/30	1 0 1	B 2 8 B 1/30	1 0 1 4 G 0 5 2
3/02		3/02	P 4 G 0 5 4
11/00		H 0 1 F 17/00	D 4 G 0 5 5
C 0 4 B 35/00		41/04	C 5 E 0 0 1

審査請求 未請求 請求項の数13 O L (全 16 頁) 最終頁に続く

(21)出願番号 特願2000-221171(P2000-221171)

(22)出願日 平成12年7月21日(2000.7.21)

(71)出願人 000006231

株式会社村田製作所

京都府長岡京市天神二丁目26番10号

(72)発明者 宮崎 信

京都府長岡京市天神二丁目26番10号 株式会社村田製作所内

(72)発明者 田中 寛

京都府長岡京市天神二丁目26番10号 株式会社村田製作所内

(74)代理人 100085143

弁理士 小柴 雅昭

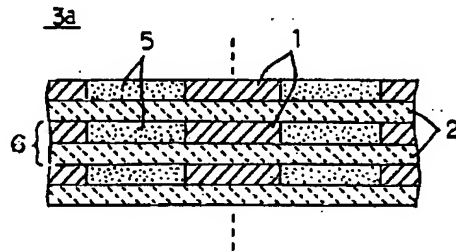
最終頁に続く

(54)【発明の名称】 積層型セラミック電子部品およびその製造方法

(57)【要約】

【課題】 そこに含まれるセラミック粉末の分散性が高められたセラミックペーストを提供する。

【解決手段】 セラミックペーストを製造するため、少なくともセラミック粉末と第1の有機溶剤とを含む1次混合物を分散処理する1次分散工程と、1次混合物から第1の有機溶剤を選択的に除去する除去工程と、第1の有機溶剤が除去された1次混合物に有機バインダを加えた2次混合物を分散処理する2次分散工程とを順次実施する。1次混合物および/または2次混合物は、第1の有機溶剤より高沸点の第2の有機溶剤を含んでいる。このセラミックペーストは、たとえば積層セラミックコンデンサにおける内部電極1の厚みによる段差を実質的になくすようにセラミックグリーンシート2の主面上に段差吸収用セラミックグリーン層5を形成するために有利に用いられる。



【特許請求の範囲】

【請求項1】 セラミックスラリー、導電性ペーストおよびセラミックペーストをそれぞれ用意し、前記セラミックスラリーを成形することによって得られたセラミックグリーンシートと、前記セラミックグリーンシートの主面上にその厚みによる段差をもたらすように部分的に前記導電性ペーストを付与することによって形成された内部回路要素膜と、前記内部回路要素膜の厚みによる段差を実質的になくすように前記セラミックグリーンシートの前記主面上であって前記内部回路要素膜が形成されない領域に前記セラミックペーストを付与することによって形成された段差吸収用セラミックグリーン層とを備える、複数の複合構造物を作製し、複数の前記複合構造物を積み重ねることによって、生の積層体を作製し、前記生の積層体を焼成する、各工程を備える、積層型セラミック電子部品の製造方法であって、前記セラミックペーストを用意する工程は、少なくともセラミック粉末と第1の有機溶剤とを含む1次混合物を分散処理する1次分散工程と、前記1次分散工程の後、前記1次混合物から前記第1の有機溶剤を加熱により選択的に除去する除去工程と、前記除去工程の後、前記第1の有機溶剤が除去された前記1次混合物に有機バインダを加えた2次混合物を分散処理する2次分散工程と、前記第1の有機溶剤より高沸点の第2の有機溶剤を前記1次混合物および／または前記2次混合物に含ませる工程とを備える、積層型セラミック電子部品の製造方法。

【請求項2】 前記2次分散工程において、前記第2の有機溶剤が加えられる、請求項1に記載の積層型セラミック電子部品の製造方法。

【請求項3】 前記2次分散工程において、前記有機バインダは、前記第2の有機溶剤に予め溶解した状態で加えられる、請求項2に記載の積層型セラミック電子部品の製造方法。

【請求項4】 前記第2の有機溶剤に予め溶解した前記有機バインダは、濾過された後、加えられる、請求項3に記載の積層型セラミック電子部品の製造方法。

【請求項5】 前記1次分散工程において分散処理される前記1次混合物は、前記第2の有機溶剤をさらに含み、前記除去工程において、前記第2の有機溶剤を残したまま、前記第1の有機溶剤が前記1次混合物から除去される、請求項1に記載の積層型セラミック電子部品の製造方法。

【請求項6】 前記第1の有機溶剤の沸点と前記第2の有機溶剤の沸点との差は、50℃以上である、請求項5に記載の積層型セラミック電子部品の製造方法。

【請求項7】 前記セラミックペーストを用意する工程は、前記1次分散工程の後であって、前記除去工程の前に、前記1次混合物を濾過する工程をさらに備える、請

求項1ないし5のいずれかに記載の積層型セラミック電子部品の製造方法。

【請求項8】 前記セラミックスラリーは、前記セラミックペーストに含まれる前記セラミック粉末と実質的に同じ組成を有するセラミック粉末を含む、請求項1ないし7のいずれかに記載の積層型セラミック電子部品の製造方法。

【請求項9】 前記セラミックスラリーおよび前記セラミックペーストにそれぞれ含まれるセラミック粉末は、ともに、誘電体セラミック粉末である、請求項1ないし8のいずれかに記載の積層型セラミック電子部品の製造方法。

【請求項10】 前記内部回路要素膜は、互いの間に静電容量を形成するように配置される内部電極であり、前記積層型セラミック電子部品は、積層セラミックコンデンサである、請求項9に記載の積層型セラミック電子部品の製造方法。

【請求項11】 前記セラミックスラリーおよび前記セラミックペーストにそれぞれ含まれるセラミック粉末は、ともに、磁性体セラミック粉末である、請求項1ないし8のいずれかに記載の積層型セラミック電子部品の製造方法。

【請求項12】 前記内部回路要素膜は、コイル状に延びるコイル導体膜であり、前記積層型セラミック電子部品は、積層セラミックインダクタである、請求項11に記載の積層型セラミック電子部品の製造方法。

【請求項13】 請求項1ないし12のいずれかに記載の製造方法によって得られた、積層型セラミック電子部品。

【発明の詳細な説明】

【0001】

【発明の属する技術分野】この発明は、積層型セラミック電子部品およびその製造方法に関するもので、特に、セラミック層間に形成される内部回路要素膜の厚みに起因する段差を吸収するために内部回路要素膜パターンのネガティブパターンをもって形成された段差吸収用セラミック層を備える、積層型セラミック電子部品およびその製造方法に関するものである。

【0002】

【従来の技術】たとえば積層セラミックコンデンサのような積層型セラミック電子部品を製造しようとするとき、複数のセラミックグリーンシートが用意され、これらセラミックグリーンシートが積み重ねられる。特定のセラミックグリーンシート上には、得ようとする積層型セラミック電子部品の機能に応じて、コンデンサ、抵抗、インダクタ、バリスタ、フィルタ等を構成するための導体膜、抵抗体膜のような内部回路要素膜が形成されている。

【0003】近年、移動体通信機器をはじめとする電子機器は、小型化かつ軽量化が進み、このような電子機器

において、たとえば積層型セラミック電子部品が回路素子として用いられる場合、このような積層型セラミック電子部品に対しても、小型化および軽量化が強く要求されるようになってきている。たとえば、積層セラミックコンデンサの場合には、小型化かつ大容量化の要求が高まっている。

【0004】積層セラミックコンデンサを製造しようとする場合、典型的には、誘電体セラミック粉末、有機バインダ、可塑剤および有機溶剤を混合してセラミックスラリーを作製し、このセラミックスラリーを、剥離剤としてのシリコン樹脂等によってコーティングされた、たとえばポリエステルフィルムのような支持体上で、ドクターブレード法等を適用して、たとえば厚さ数 μm のシート状となるように成形することによって、セラミックグリーンシートが作製され、次いで、このセラミックグリーンシートが乾燥される。

【0005】次に、上述したセラミックグリーンシートの主面上に、互いに間隔を隔てた複数のパターンをもって、導電性ペーストをスクリーン印刷によって付与し、これを乾燥することにより、内部回路要素膜としての内部電極がセラミックグリーンシート上に形成される。図7には、上述のように複数箇所に分布して内部電極1が形成されたセラミックグリーンシート2の一部が平面図で示されている。

【0006】次に、セラミックグリーンシート2が支持体から剥離され、適当な大きさに切断された後、図6に一部を示すように、所定の枚数だけ積み重ねられ、さらに、この積み重ねの上下に内部電極を形成していないセラミックグリーンシートが所定の枚数だけ積み重ねられることによって、生の積層体3が作製される。

【0007】この生の積層体3は、積層方向にプレスされた後、図8に示すように、個々の積層セラミックコンデンサのための積層体チップ4となるべき大きさに切断され、次いで、脱バインダ工程を経た後、焼成工程に付され、最終的に外部電極が形成されることによって、積層セラミックコンデンサが完成される。

【0008】このような積層セラミックコンデンサにおいて、その小型化かつ大容量化に対する要求を満足させるためには、セラミックグリーンシート2および内部電極1の積層数の増大およびセラミックグリーンシート2の薄層化を図ることが必要となってくる。

【0009】しかしながら、上述のような多層化および薄層化が進めば進むほど、内部電極1の各厚みの累積の結果、内部電極1が位置する部分とそうでない部分との間、あるいは、内部電極1が積層方向に比較的多数配列されている部分とそうでない部分との間での厚みの差がより顕著になり、たとえば、図8に示すように、得られた積層体チップ4の外観に関しては、その一方主面が凸状となるような変形が生じてしまう。

【0010】積層体チップ4において図8に示すような

変形が生じていると、内部電極1が位置していない部分あるいは比較的少数の内部電極1しか積層方向に配列されていない部分においては、プレス工程の際に比較的大きな歪みもたらされており、また、セラミックグリーンシート2間の密着性が劣っているため、焼成時に引き起こされる内部ストレスによって、デラミネーションや微小クラック等の構造欠陥が発生しやすい。

【0011】また、図8に示すような積層体チップ4の変形は、内部電極1を不所望に変形させる結果を招き、これによって、ショート不良が生じることがある。

【0012】このような不都合は、積層セラミックコンデンサの信頼性を低下させる原因となっている。

【0013】上述のような問題を解決するため、たとえば、図2に示すように、セラミックグリーンシート2上の内部電極1が形成されていない領域に、段差吸収用セラミックグリーン層5を形成し、この段差吸収用セラミックグリーン層5によって、セラミックグリーンシート2上での内部電極1の厚みによる段差を実質的になくすることが、たとえば、特開昭56-94719号公報、特開平3-74820号公報、特開平9-106925号公報等に記載されている。

【0014】上述のように、段差吸収用セラミックグリーン層5を形成することによって、図1に一部を示すように、生の積層体3aを作製したとき、内部電極1が位置する部分とそうでない部分との間、あるいは内部電極1が積層方向に比較的多数配列されている部分とそうでない部分との間での厚みの差が実質的に生じなくなり、図3に示すように、得られた積層体チップ4aにおいて、図8に示すような不所望な変形が生じにくくなる。

【0015】その結果、前述したようなデラミネーションや微小クラック等の構造欠陥および内部電極1の変形によるショート不良といった問題を生じにくくすることができ、得られた積層セラミックコンデンサの信頼性を高めることができる。

【0016】

【発明が解決しようとする課題】上述した段差吸収用セラミックグリーン層5は、セラミックグリーンシート2の場合と同様の組成を有し、誘電体セラミック粉末、有機バインダ、可塑剤および有機溶剤を含むセラミックペーストを付与することによって形成されるが、たとえば厚み $2\mu\text{m}$ 以下といった内部電極1と同程度の厚みを有するように、段差吸収用セラミックグリーン層5を高精度に印刷等によって形成するためには、セラミックペースト中におけるセラミック粉末の分散性を優れたものとしなければならない。

【0017】これに関連して、たとえば特開平3-74820号公報では、セラミックペーストを得るため、3本ロールによる分散処理が開示されているが、このような単なる3本ロールによる分散処理では、上述したような優れた分散性を得ることが困難である。

【0018】他方、特開平9-106925号公報では、セラミックグリーンシート2のためのセラミックスラリーを、誘電体セラミック粉末と有機バインダと低沸点の第1の有機溶剤とを混合することにより作製し、これをセラミックグリーンシート2の成形のために用いるとともに、このセラミックスラリーに対して、上述の第1の有機溶剤の沸点より高沸点の第2の有機溶剤を加えて混合した後、加熱し、低沸点の第1の有機溶剤を高沸点の第2の有機溶剤に置換することにより、段差吸収用セラミックグリーン層5のためのセラミックペーストを作製することが記載されている。

【0019】したがって、上述したようにして得られたセラミックペーストにおいては、少なくとも2回の混合工程が実施されるので、セラミック粉末の分散性はある程度改善されるが、これらの混合工程では、いずれも、有機バインダを含んだ状態で実施されるため、混合時のスラリーまたはペーストの粘度は高く、たとえばボールミルのようなメディアを使った分散処理機では、セラミック粉末の分散性を優れたものとするには限界がある。

【0020】このように、内部電極1の厚みと同等の厚みを有する段差吸収用セラミックグリーン層5といった極めて薄いセラミック層を形成するために用いるセラミックペーストとしては、そこに含まれるセラミック粉末に関して優れた分散性が要求され、このような優れた分散性に対する要求は、内部電極1の厚みが薄くなるほど厳しくなる。

【0021】また、段差吸収用セラミックグリーン層5におけるセラミック粉末の分散性が仮に悪い場合であっても、その上に重ねられるセラミックグリーンシート2によって、分散性の悪さをある程度カバーできることもあるが、セラミックグリーンシート2の厚みが薄くなると、このようなセラミックグリーンシート2によって分散性をカバーする効果をほとんど期待することができない。

【0022】以上のことから、積層セラミックコンデンサの小型化かつ大容量化が進むほど、段差吸収用セラミックグリーン層5におけるセラミック粉末に関してより高い分散性が必要となってくる。

【0023】なお、混合工程におけるセラミック粉末の分散効率を高めるため、セラミックペーストの粘度を低くすることが考えられるが、このように粘度を低くするため、前述した低沸点の有機溶剤の添加量を増すと、分散処理後において、この低沸点の有機溶剤を除去するため、長時間必要とするという別の問題に遭遇する。

【0024】以上、積層セラミックコンデンサに関連して説明を行なったが、同様の問題は、積層セラミックコンデンサ以外のたとえば積層セラミックインダクタといった他の積層型セラミック電子部品においても遭遇する。

【0025】そこで、この発明の目的は、上述したような問題を解決し得る、積層型セラミック電子部品の製造方法およびこの製造方法によって得られた積層型セラミック電子部品を提供しようとすることである。

【0026】

【課題を解決するための手段】この発明は、まず、積層型セラミック電子部品の製造方法に向けられる。この製造方法では、基本的に、次のような工程が実施される。

【0027】まず、セラミックスラリー、導電性ペーストおよびセラミックペーストがそれぞれ用意される。

【0028】次に、セラミックスラリーを成形することによって得られたセラミックグリーンシートと、セラミックグリーンシートの主面上にその厚みによる段差をもたらしように部分的に導電性ペーストを付与することによって形成された内部回路要素膜と、内部回路要素膜の厚みによる段差を実質的になくすようにセラミックグリーンシートの主面上であって内部回路要素膜が形成されない領域にセラミックペーストを付与することによって形成された段差吸収用セラミックグリーン層とを備える、複数の複合構造物が作製される。

【0029】次に、これら複数の複合構造物を積み重ねることによって、生の積層体が作製される。

【0030】そして、生の積層体が焼成される。

【0031】このような基本的工程を備える、積層型セラミック電子部品の製造方法において、この発明では、段差吸収用セラミックグリーン層を形成するためのセラミックペーストを用意する工程、すなわちセラミックペーストを製造する方法に特徴がある。

【0032】この発明において、セラミックペーストを製造するため、少なくともセラミック粉末と第1の有機溶剤とを含む1次混合物を分散処理する1次分散工程と、1次分散工程の後、1次混合物から第1の有機溶剤を加熱により選択的に除去する除去工程と、除去工程の後、第1の有機溶剤が除去された1次混合物に有機バインダを加えた2次混合物を分散処理する2次分散工程と、第1の有機溶剤より高沸点の第2の有機溶剤を1次混合物および／または2次混合物に含ませる工程とが実施される。

【0033】ここで、有機バインダは、2次分散工程の段階において加えられることに注目すべきである。また、この発明では、第1の有機溶剤と、この第1の有機溶剤より高沸点の第2の有機溶剤とが用いられることを特徴としている。この第2の有機溶剤は、1次分散工程の段階で加えられても、2次分散工程の段階で加えられても、あるいは、1次分散工程の段階で加えられながら、さらに2次分散工程の段階で追加されてもよい。

【0034】2次分散工程において、第2の有機溶剤が加えられる場合には、有機バインダは、第2の有機溶剤に予め溶解した状態で加えられることが好ましい。また、より好ましくは、このように第2の有機溶剤に予め

溶解した有機バインダは、濾過された後、加えられる。

【0035】他方、1次分散工程において分散処理される1次混合物が、第2の有機溶剤をさらに含む場合には、除去工程において、第2の有機溶剤を残したまま、第1の有機溶剤が1次混合物から除去される。

【0036】上述の場合、第1の有機溶剤の沸点と第2の有機溶剤の沸点との差は、50℃以上であることが好ましい。

【0037】また、この発明において、セラミックペーストを用意する工程は、1次分散工程の後であって、除去工程の前に、1次混合物を濾過する工程をさらに備えることが好ましい。

【0038】この発明において、セラミックグリーンシートを成形するために用いられるセラミックスラリーは、段差吸収用セラミックグリーン層を形成するためのセラミックペーストに含まれるセラミック粉末と実質的に同じ組成を有するセラミック粉末を含むことが好ましい。

【0039】また、この発明の特定のな実施態様において、セラミックスラリーおよびセラミックペーストにそれぞれ含まれるセラミック粉末は、ともに、誘電体セラミック粉末である。この場合、内部回路要素膜が、互いの間に静電容量を形成するように配置される内部電極であるとき、積層セラミックコンデンサを製造することができる。

【0040】また、この発明の他の特定のな実施態様において、セラミックスラリーおよびセラミックペーストにそれぞれ含まれるセラミック粉末は、ともに、磁性体セラミック粉末である。この場合、内部回路要素膜が、コイル状に延びるコイル導体膜であるとき、積層セラミックインダクタを製造することができる。

【0041】この発明は、また、上述したような製造方法によって得られた、積層型セラミック電子部品にも向けられる。

【0042】

【発明の実施の形態】この発明の一実施形態の説明を、積層セラミックコンデンサの製造方法について行なう。この実施形態による積層セラミックコンデンサの製造方法は、前述した図1ないし図3を参照しながら説明することができる。

【0043】この実施形態を実施するにあたり、セラミックグリーンシート2のためのセラミックスラリー、内部電極1のための導電性ペーストおよび段差吸収用セラミックグリーン層5のためのセラミックペーストがそれぞれ用意される。

【0044】上述のセラミックスラリーは、誘電体セラミック粉末、有機バインダ、可塑剤および比較的低温点の有機溶剤を混合することによって作製される。このセラミックスラリーからセラミックグリーンシート2を得るため、剥離剤としてのシリコーン樹脂等によってコー

ティングされた、たとえばポリエステルフィルムのような支持体（図示せず。）上で、セラミックスラリーがドクターブレード法等によって成形され、次いで乾燥される。セラミックグリーンシート2の各厚みは、乾燥後において、たとえば数 μm とされる。

【0045】上述のようなセラミックグリーンシート2の主面上には、複数箇所に分布するように、内部電極1が乾燥後においてたとえば約 $1\mu\text{m}$ の厚みをもって形成される。内部電極1は、たとえば、スクリーン印刷等によって導電性ペーストを付与し、これを乾燥することによって形成される。この内部電極1は、それぞれ、所定の厚みを有して、したがって、セラミックグリーンシート2上には、この厚みによる段差がもたらされる。

【0046】次に、上述した内部電極1の厚みによる段差を実質的になくすように、セラミックグリーンシート2の主面上であって、内部電極1が形成されていない領域に、段差吸収用セラミックグリーン層5が形成される。段差吸収用セラミックグリーン層5は、内部電極1のネガティブパターンをもって、前述したセラミックペーストをスクリーン印刷等によって付与することにより形成され、次いで乾燥される。ここで用いられるセラミックペーストは、この発明において特徴となるもので、その詳細については後述する。

【0047】上述した説明では、内部電極1を形成した後、段差吸収用セラミックグリーン層5を形成したが、逆に、段差吸収用セラミックグリーン層5を形成した後、内部電極1を形成するようにしてもよい。

【0048】上述のように、セラミックグリーンシート2上に内部電極1および段差吸収用セラミックグリーン層5が形成された、図2に示すような複合構造物6は、複数用意され、これら複合構造物6は、支持体より剥離された後、適当な大きさに切断され、所定の枚数だけ積み重ねられ、さらにその上下に内部電極および段差吸収用セラミックグリーン層が形成されていないセラミックグリーンシートを積み重ねることによって、図1に一部を示すような生の積層体3aが作製される。

【0049】この生の積層体3aは、積層方向にプレスされた後、図3に示すように、個々の積層セラミックコンデンサのための積層体チップ4aとなるべき大きさに切断され、次いで、脱バインダ工程を経た後、焼成工程に付され、最終的に外部電極が形成されることによって、積層コンデンサが完成される。

【0050】上述のように、段差吸収用セラミックグリーン層5を形成することによって、図1に一部を示すように、生の積層体3aにおいて、内部電極1が位置する部分とそうでない部分との間、あるいは内部電極1が積層方向に比較的多数配列されている部分とそうでない部分との間での厚みの差が実質的に生じなくなり、図3に示すように、積層体チップ4aにおいて、不所望な変形が生じにくくなる。その結果、得られた積層セラミック

コンデンサにおいて、デラミネーションや微小クラック等の構造欠陥およびショート不良といった問題を生じにくくすることができる。

【0051】この発明では、段差吸収用セラミックグリーン層5を形成するためのセラミックペーストを製造する方法に特徴があり、この特徴ある製造方法を採用することにより、セラミックペーストに含まれるセラミック粉末の分散性を高めることができる。

【0052】すなわち、この発明では、セラミックペーストを製造するため、少なくともセラミック粉末と第1の有機溶剤とを含む1次混合物を分散処理する1次分散工程と、この1次分散工程の後、1次混合物から第1の有機溶剤を加熱により選択的に除去する除去工程とがまず実施される。

【0053】このように、1次分散工程では、有機バインダを未だ加えていないので、低粘度下での分散処理を可能とし、そのため、セラミック粉末の分散性を高めることが容易である。この1次分散工程では、セラミック粉末の表面に吸着している空気が第1の有機溶剤で置換され、セラミック粉末を第1の有機溶剤で十分に濡らした状態とすることができるとともに、セラミック粉末の凝集状態を十分に解砕することができる。

【0054】次に、上述の除去工程の後、第1の有機溶剤が除去された1次混合物に有機バインダを加えた2次混合物を分散処理する2次分散工程が実施される。また、セラミックペーストを製造するため、上述の第1の有機溶剤以外に、第1の有機溶剤より高沸点の第2の有機溶剤も用いられる。この第2の有機溶剤は、1次分散工程の段階で加えられても、2次分散工程の段階で加えられても、あるいは、1次分散工程の段階で加えられながら、2次分散工程の段階でも追加投入されてもよい。

【0055】いずれにしても、2次分散工程では、第2の有機溶剤が2次混合物に含まれており、この状態で分散処理することにより、2次分散工程の段階においても、2次混合物の粘度を比較的低くしておくことが可能であり、したがって、分散効率を比較的高く維持しておくことができるとともに、前述したような2次分散工程の段階で加えられる有機バインダの溶解性を高めることができる。したがって、前述のように、1次分散工程で得られたセラミック粉末の高い分散性を維持したまま、有機バインダを十分かつ均一に混合させることができ、また、セラミック粉末のさらなる粉砕効果も期待できる。

【0056】上述のようにして得られたセラミックペーストは、有機溶剤としては、第1の有機溶剤がわずかに残存することがあっても、実質的に第2の有機溶剤のみを含んでいる。第2の有機溶剤は、第1の有機溶剤より高沸点であるため、セラミックペーストの乾燥速度を所定値以下に抑えることができ、たとえばスクリーン印刷を問題なく適用することを可能にする。

【0057】この発明において実施される1次分散工程および2次分散工程では、たとえばボールミルのようなメディアを用いる通常の分散処理機を適用して分散処理することができる。

【0058】この発明において、第1の有機溶剤または第2の有機溶剤として用いられる有機溶剤としては、種々のものがあり、このような有機溶剤の沸点を考慮して、第1の有機溶剤として用いられるものおよび第2の有機溶剤として用いられるものをそれぞれ選択すればよい。

【0059】このような有機溶剤の例としては、メチルエチルケトン、メチルイソブチルケトン、アセトン等のケトン類、トルエン、ベンゼン、キシレン、ノルマルヘキサン等の炭化水素類、メタノール、エタノール、イソプロパノール、ブタノール、アミルアルコール等のアルコール類、酢酸エチル、酢酸ブチル、酢酸イソブチル等のエステル類、ジイソプロピルケトン、エチルセルソルブ、ブチルセルソルブ、セルソルブアセテート、メチルセルソルブアセテート、ブチルカルビトール、シクロヘキサノール、パイン油、ジヒドロテルピネオール、イソホロン、テルピネオール、シプロピレングリコール、ジメチルフタレート等のケトン類、エステル類、炭化水素類、アルコール類、塩化メチレン等の塩化炭化水素類、およびこれらの混合物が挙げられる。

【0060】上述した有機溶剤の例として挙げたもののいくつかについて、各々の沸点を括弧内に示すと、メチルエチルケトン(79.6℃)、メチルイソブチルケトン(118.0℃)、アセトン(56.1℃)、トルエン(111.0℃)、ベンゼン(79.6℃)、メタノール(64.5℃)、エタノール(78.5℃)、イソプロパノール(82.5℃)、酢酸エチル(77.1℃)、酢酸イソブチル(118.3℃)、ジイソプロピルケトン(143.5℃)、メチルセルソルブアセテート(143℃)、セルソルブアセテート(156.2℃)、ブチルセルソルブ(170.6℃)、シクロヘキサノール(160℃)、パイン油(195~225℃)、ジヒドロテルピネオール(210℃)、イソホロン(215.2℃)、テルピネオール(219.0℃)、シプロピレングリコール(231.8℃)、ジメチルフタレート(282.4℃)となるが、このような沸点に基づいて、第1および第2の有機溶剤をそれぞれ選択するようにすればよい。

【0061】高沸点の第2の有機溶剤が、第1の有機溶剤とともに、1次分散工程の段階で加えられる場合には、第1の有機溶剤の沸点と第2の有機溶剤の沸点との差は、50℃以上であることが好ましい。除去工程において、加熱処理による第1の有機溶剤のみの選択的な除去をより容易にするためである。

【0062】上述した高沸点の第2の有機溶剤に関して、スクリーン印刷性を考慮したとき、150℃以上の

沸点を有していることが好ましく、200～250℃程度の沸点を有していることがより好ましい。150℃未満では、セラミックペーストが乾燥しやすく、そのため、印刷パターンメッシュの目詰まりが生じやすく、他方、250℃を超えると、印刷塗膜が乾燥しにくく、そのため、乾燥に長時間要するためである。

【0063】セラミックペーストにおいて用いられる有機バインダとしては、室温で有機溶剤に溶解するものが良い。このような有機バインダとしては、たとえば、ポリビニルブチラール、ポリブチルブチラール等のポリアセタール類、ポリ(メタ)アクリル酸エステル類、エチルセルロース等の変性セルロース類、アルキッド類、ビニリデン類、ポリエーテル類、エポキシ樹脂類、ウレタン樹脂類、ポリアミド樹脂類、ポリイミド樹脂類、ポリアミドイミド樹脂類、ポリエステル樹脂類、ポリサルフォン樹脂類、液晶ポリマー類、ポリイミダゾール樹脂類、ポリオキサゾリン樹脂類等がある。

【0064】有機バインダとして上に例示したポリビニルブチラールは、ポリビニルアルコールとブチルアルデヒドとの縮合によって得られるものであり、アセチル基が6モル%以下で、ブチラール基が62～82モル%の低重合品、中重合品および高重合品がある。この発明に係るセラミックペーストにおいて有機バインダとして用いられるポリビニルブチラールは、有機溶剤に対する溶解粘度および乾燥塗膜の強靱性のバランスから、ブチラール基が65モル%程度の中重合品であることが好ましい。

【0065】有機バインダの添加量は、セラミック粉末に対して、1～20重量%、好ましくは、3～10重量%に選ばれる。

【0066】上述した1次分散工程において、1次混合物は有機分散剤を含むことが好ましい。すなわち、1次混合物において、第1の有機溶剤または第1および第2の有機溶剤によって希釈された状態で、有機分散剤を添加すれば、セラミック粉末の分散性がより向上する。

【0067】上述の有機分散剤としては、特に限定しないが、分散性の点からは、分子量は1万以下であることが好ましい。アニオン系、カチオン系、ノニオン系いずれでもよいが、ポリアクリル酸やそのアンモニウム塩、ポリアクリル酸エステル共重合体、ポリエチレンオキサイド、ポリオキシエチレンアルキルアミルエーテル、脂肪酸ジエタノールアミド、ポリエチレンジイミン、ポリオキシプロピレンモノアリルモノブチルエーテルと無水マレイン酸(およびスチレン)の共重合体等が好ましい。

【0068】有機分散剤の添加量は、セラミック粉末に対して、0.1～5重量%、好ましくは、0.5～2.0重量%に選ばれる。

【0069】また、1次分散工程の後であって、除去工程の前に、1次混合物をフィルタにより濾過する工程が

さらに実施されることが好ましい。これによって、セラミックペースト中に混入することがある、異物、セラミック粉末の凝集物等を除去することができ、より分散性の高いセラミックペーストを確実に得ることができる。また、セラミック粉末に付着しているような微小径の空気が濾過によって破泡したり除去されたりすることにより、セラミックペーストからなる段差吸収用セラミックグリーン層5の焼成後にもたらされるセラミック層においてピンホールを減少させる効果も期待できる。

【0070】また、有機バインダを第2の有機溶剤に予め溶解することによって、有機ビヒクルを作製し、この有機ビヒクルを加えて、2次混合物を得るようにすることが好ましい。これによって、2次混合物において混入し得る、有機バインダの未溶解物を少なくすることができる。この場合、2次混合物を得るため、有機ビヒクルをフィルタにより濾過した後、これを加えるようにすれば、有機バインダの未溶解物を一層少なくすることができる。

【0071】また、上述のような2つの態様の濾過は、各々、複数回繰り返してもよく、また、2つの態様の濾過を組み合わせてもよい。このように、濾過を複数回繰り返したり、2つの態様の濾過を組み合わせたりすることにより、濾過による効果を一層高めることができる。

【0072】上述した濾過工程においては、ステンレス鋼からなるフィルタ、またはポリプロピレン、フッ素系樹脂等のプラスチックからなるフィルタが用いられ、濾過速度を高めるため、空気や窒素ガス等の圧縮ガスによって強制的に押し出したり、減圧下で吸引したりする方法が採用されてもよい。

【0073】また、セラミックペーストに含まれるセラミック粉末は、セラミックグリーンシート2を成形するために用いられるセラミックスラリーに含まれるセラミック粉末と実質的に同じ組成を有するものであることが好ましい。段差吸収用セラミックグリーン層5とセラミックグリーンシート2との間で焼結性を一致させるためである。

【0074】なお、上述の実質的に同じ組成を有するとは、主成分が同じであるということである。たとえば、微量添加金属酸化物やガラス等の副成分が異なっても、実質的に同じ組成を有するということができる。また、セラミックグリーンシート2に含まれるセラミック粉末が、静電容量の温度特性についてJIS規格で規定するB特性およびEIA規格で規定するX7R特性を満足する範囲のものであれば、段差吸収用セラミックグリーン層5のためのセラミックペーストに含まれるセラミック粉末も、主成分が同じでB特性およびX7R特性を満足するものであれば、副成分が違っていてもよい。

【0075】図4は、この発明の他の実施形態としての積層セラミックインダクタの製造方法を説明するためのものであり、図5に外観を斜視図で示した、この製造方

法によって製造された積層セラミックインダクタ11に備える積層体チップ12を得るために用意される生の積層体13を構成する要素を分解して示す斜視図である。

【0076】生の積層体13は、複数のセラミックグリーンシート14、15、16、17、…、18および19を備え、これらセラミックグリーンシート14～19を積層することによって得られるものである。

【0077】セラミックグリーンシート14～19は、磁性体セラミック粉末を含むセラミックスラリーを、ドクターブレード法等によって成形し、乾燥することによって得られる。セラミックグリーンシート14～19の各厚みは、乾燥後において、たとえば10～30 μ mとされる。

【0078】セラミックグリーンシート14～19のうち、中間に位置するセラミックグリーンシート15～18には、以下に詳細に説明するように、コイル状に延びるコイル導体膜および段差吸収用セラミックグリーン層が形成される。

【0079】まず、セラミックグリーンシート15上には、コイル導体膜20が形成される。コイル導体膜20は、その第1の端部がセラミックグリーンシート15の端縁にまで届くように形成される。コイル導体膜20の第2の端部には、ビアホール導体21が形成される。

【0080】このようなコイル導体膜20およびビアホール導体21を形成するため、たとえば、セラミックグリーンシート15にビアホール導体21のための貫通孔をレーザまたはパンチングなどの方法により形成した後、コイル導体膜20およびビアホール導体21となる導電性ペーストを、スクリーン印刷等によって付与し、乾燥することが行なわれる。

【0081】また、上述したコイル導体膜20の厚みによる段差を実質的になくすように、セラミックグリーンシート15の主面上であって、コイル導体膜20が形成されていない領域に、段差吸収用セラミックグリーン層22が形成される。段差吸収用セラミックグリーン層22は、前述した、この発明において特徴となる磁性体セラミック粉末を含むセラミックペーストを、スクリーン印刷等によって付与し、乾燥することによって形成される。

【0082】次に、セラミックグリーンシート16上には、上述した方法と同様の方法によって、コイル導体膜23、ビアホール導体24および段差吸収用セラミックグリーン層25が形成される。コイル導体膜23の第1の端部は、前述したビアホール導体21を介して、コイル導体膜20の第2の端部に接続される。ビアホール導体24は、コイル導体膜23の第2の端部に形成される。

【0083】次に、セラミックグリーンシート17上には、同様に、コイル導体膜26、ビアホール導体27および段差吸収用セラミックグリーン層28が形成され

る。コイル導体膜26の第1の端部は、前述したビアホール導体24を介して、コイル導体膜23の第2の端部に接続される。ビアホール導体27は、コイル導体膜26の第2の端部に形成される。

【0084】上述したセラミックグリーンシート16および17の積層は、必要に応じて、複数回繰り返される。

【0085】次に、セラミックグリーンシート18上には、コイル導体膜29および段差吸収用セラミックグリーン層30が形成される。コイル導体膜29の第1の端部は、前述したビアホール導体27を介して、コイル導体膜26の第2の端部に接続される。コイル導体膜29は、その第2の端部がセラミックグリーンシート18の端縁にまで届くように形成される。

【0086】なお、上述したコイル導体膜20、23、26および29の各厚みは、乾燥後において、たとえば約30 μ m程度とされる。

【0087】このようなセラミックグリーンシート14～19をそれぞれ含む複数の複合構造物を積層して得られた生の積層体13において、各々コイル状に延びる複数のコイル導体膜20、23、26および29が、ビアホール導体21、24および27を介して順次接続されることによって、全体として複数ターンのコイル導体が形成される。

【0088】生の積層体13が焼成されることによって、図5に示す積層セラミックインダクタ11のための積層体チップ12が得られる。なお、生の積層体13は、図4では、1個の積層体チップ12を得るためのものとして図示されているが、複数の積層体チップを得るためのものとして作製され、これを切断することによって、複数の積層体チップを取り出すようにしてもよい。

【0089】次いで、図5に示すように、積層体チップ12の相対向する各端部には、前述したコイル導体膜20の第1の端部およびコイル導体膜29の第2の端部にそれぞれ接続されるように、外部電極30および31が形成され、それによって、積層セラミックインダクタ11が完成される。

【0090】図1ないし図3を参照して説明した積層セラミックコンデンサまたは図4および図5を参照して説明した積層セラミックインダクタ11において、セラミックグリーンシート2または14～19あるいは段差吸収用セラミックグリーン層5または22、25、28および30に含まれるセラミック粉末としては、代表的には、アルミナ、ジルコニア、マグネシア、酸化チタン、チタン酸バリウム、チタン酸ジルコン酸鉛、フェライト-マンガン等の酸化物系セラミック粉末、炭化ケイ素、窒化ケイ素、サイアロン等の非酸化物系セラミック粉末が挙げられる。粉末粒径としては、好ましくは、平均5 μ m以下、より好ましくは、1 μ mの球形または粉砕状のものが使用される。

【0091】また、不純物として含まれるアルカリ金属酸化物の含有量が0.1重量%以下のチタン酸バリウムをセラミック粉末として用いる場合、このセラミック粉末に対して、微量成分として以下のような金属酸化物やガラス成分を含有させてもよい。

【0092】金属酸化物としては、酸化テルビウム、酸化ジスプロシウム、酸化ホルミウム、酸化エルビウム、酸化イッテルビウム、酸化マンガン、酸化コバルト、酸化ニッケル、または酸化マグネシウム等がある。

【0093】また、ガラス成分としては、 $\text{Li}_2 - (\text{SiTi})\text{O}_2 - \text{MO}$ (ただし、MOは Al_2O_3 または ZrO_2)、 $\text{SiO}_2 - \text{TiO}_2 - \text{MO}$ (ただし、MOは BaO 、 CaO 、 SrO 、 MgO 、 ZnO または MnO)、 $\text{Li}_2\text{O} - \text{B}_2\text{O}_3 - (\text{SiTi})\text{O}_2 + \text{MO}$ (ただし、MOは Al_2O_3 または ZrO_2)、 $\text{B}_2\text{O}_3 - \text{Al}_2\text{O}_3 - \text{MO}$ (ただし、MOは BaO 、 CaO 、 SrO または MgO)、または SiO_2 等がある。

【0094】また、図1ないし図3を参照して説明した積層セラミックコンデンサまたは図4および図5を参照して説明した積層セラミックインダクタ11において、内部電極1またはコイル導体膜20、23、26および29ならびにビアホール導体21、24および27の形成のための用いられる導電性ペーストとしては、たとえば、次のようなものを用いることができる。

【0095】積層セラミックコンデンサにおいて用いられる導電性ペーストとしては、平均粒径が $0.02\mu\text{m}$ ～ $3\mu\text{m}$ 、好ましくは $0.05\sim 0.5\mu\text{m}$ であって、 Ag/Pd が60重量%/40重量%～10重量%/90重量%の合金からなる導電性粉末、ニッケル金属粉末または銅金属粉末等を含み、この粉末を100重量部と、有機バインダを2～20重量部 (好ましくは5～10重量部)と、焼結抑制剤としての Ag 、 Au 、 Pt 、 Ti 、 Si 、 Ni または Cu 等の金属レジネートを金属換算で約0.1～3重量部 (好ましくは0.5～1重量部)と、有機溶剤を約35重量部とを、3本ロールで混練した後、同じまたは別の有機溶剤をさらに加えて粘度調整を行なうことによって得られた導電性ペーストを用いることができる。

【0096】積層セラミックインダクタ11において用いられる導電性ペーストとしては、 Ag/Pd が80重量%/20重量%～100重量%/0重量%の合金または Ag からなる導電性粉末を含み、この粉末が100重量部に対して、上述した積層セラミックコンデンサのための導電性ペーストの場合と同様の有機バインダと焼結抑制剤と有機溶剤とを同様の比率で3本ロールで混練した後、同じまたは別の有機溶剤をさらに加えて粘度調整を行なうことによって得られた導電性ペーストを用いることができる。

【0097】以下に、この発明を、実験例に基づいて、より具体的に説明する。

【0098】

【実験例1】実験例1は、積層セラミックコンデンサに関するもので、段差吸収用セラミックグリーン層のためのセラミックペーストの製造において、この発明の特徴としての1次分散工程と2次分散工程とを採用したことによる効果を確認するために実施したものである。

【0099】(セラミック粉末の準備) まず、炭酸バリウム(BaCO_3)および酸化チタン(TiO_2)を1:1のモル比となるように秤量し、ボールミルを用いて湿式混合した後、脱水乾燥させた。次いで、温度 1000°C で2時間仮焼した後、粉碎することによって、誘電体セラミック粉末を得た。

【0100】(セラミックスラリーの準備およびセラミックグリーンシートの作製) 先に準備したセラミック粉末100重量部と、中重合度かつ高ブチラール化度のポリビニルブチラール7重量部と、可塑剤としてDOP (フタル酸ジオクチル) 3重量部と、メチルエチルケトン30重量部と、エタノール20重量部と、トルエン20重量部とを、直径1mmのジルコニア製玉石600重量部とともに、ボールミルに投入し、20時間湿式混合を行なって、誘電体セラミックスラリーを得た。

【0101】そして、この誘電体セラミックスラリーに対して、ドクターブレード法を適用して、厚さ $3\mu\text{m}$ (焼成後の厚みは $2\mu\text{m}$)の誘電体セラミックグリーンシートを成形した。乾燥は、 80°C で、5分間行なった。

【0102】(導電性ペーストの準備) $\text{Ag}/\text{Pd}=30/70$ の金属粉末100重量部と、エチルセルロース4重量部と、アルキッド樹脂2重量部と、 Ag 金属レジネート3重量部 (Ag として17.5重量部)と、ブチルカルビトールアセテート35重量部とを、3本ロールで混練した後、テルビネオール35重量部を加えて粘度調整を行なった。

【0103】(段差吸収用セラミックグリーン層のためのセラミックペーストの準備)

ー試料1 (実施例)ー

先に準備した誘電体セラミック粉末100重量部と、メチルエチルケトン (沸点 79.6°C) 70重量部と、直径1mmのジルコニア製玉石600重量部とを、ボールミルに投入し、16時間湿式混合を行なった。

【0104】次に、この混合物をステンレス鋼製容器に移し、1昼夜放置して、沈降させた。そして、上澄み液を除去した後、沈降物を対流式オープンに入れて乾燥させ、溶剤としてのメチルエチルケトンを除去した。

【0105】完全にメチルエチルケトンを除去した後、テルビネオール (沸点 219.0°C) 40重量部と、エチルセルロース樹脂5重量部とを添加して得られた混合物を、3本ロールにて混練することによって、誘電体セラミックペーストを得た。次いで、粘度調整用のために、テルビネオール10～20重量部添加して、自動乳

鉢により分散・調整した。

【0106】-試料2(実施例)-

先に準備した誘電体セラミック粉末100重量部と、メチルエチルケトン70重量部と、有機分散剤としてのポリアクリル酸4級アンモニウム塩分散剤(重量平均分子量1000)0.5重量部と、直径1mmのジルコニア製玉石600重量部とを、ボールミルに投入し、16時間湿式混合を行なった。

【0107】以後、試料1と同様の操作を経て、誘電体セラミックペーストを得た。

【0108】-試料3(実施例)-

先に準備した誘電体セラミック粉末100重量部と、メチルエチルケトン70重量部と、直径1mmのジルコニア製玉石600重量部とを、ボールミルに投入し、16時間湿式混合を行なった。

【0109】次に、この混合物をステンレス鋼製容器に移し、1昼夜放置して、沈降させた。そして、上澄み液を除去した後、沈降物を対流式オープンに入れて乾燥させ、メチルエチルケトン除去した。

【0110】完全にメチルエチルケトン除去した後、ブラネタリーミキサーによってエチルセルロース樹脂5重量部をテルビネオール40重量部に予め溶解させた樹脂溶液すなわち有機ビヒクルを添加して得られた混合物を、3本ロールにて混練することによって、誘電体セラミックペーストを得た。次いで、粘度調整用のために、テルビネオール10~20重量部添加して、自動乳鉢により分散・調整した。

【0111】-試料4(実施例)-

先に準備した誘電体セラミック粉末100重量部と、メチルエチルケトン70重量部と、直径1mmのジルコニア製玉石600重量部とを、ボールミルに投入し、16時間湿式混合を行なった。

【0112】次に、この混合物を、絶対濾過20 μ m(99.7%の確率で10 μ m以上の固形成分を除去できる。)のフィルタにより、加圧下で濾過した。

【0113】次に、この濾過後の混合物をステンレス鋼製容器に移し、1昼夜放置して、沈降させた。そして、上澄み液を除去した後、沈降物を対流式オープンに入れて乾燥させ、メチルエチルケトン除去した。

【0114】完全にメチルエチルケトン除去した後、テルビネオール40重量部と、エチルセルロース樹脂5重量部とを添加して得られた混合物を、3本ロールにて混練することによって、誘電体セラミックペーストを得た。次いで、粘度調整用のために、テルビネオール10~20重量部添加して、自動乳鉢により分散・調整した。

【0115】-試料5(実施例)-

先に準備した誘電体セラミック粉末100重量部と、メチルエチルケトン70重量部と、直径1mmのジルコニア製玉石600重量部とを、ボールミルに投入し、16

時間湿式混合を行なった。

【0116】次に、この混合物をステンレス鋼製容器に移し、1昼夜放置して、沈降させた。そして、上澄み液を除去した後、沈降物を対流式オープンに入れて乾燥させ、メチルエチルケトン除去して、乾燥させた粉体を得た。

【0117】他方、ブラネタリーミキサーによってエチルセルロース樹脂5重量部をテルビネオール40重量部に予め溶解させた樹脂溶液を、絶対濾過20 μ mのフィルタにより濾過し、有機ビヒクルを得た。

【0118】次に、前の乾燥粉体とこの有機ビヒクルとを混合し、この混合物を、3本ロールにて混練することによって、誘電体セラミックペーストを得た。次いで、粘度調整用のために、テルビネオール10~20重量部添加して、自動乳鉢により分散・調整した。

【0119】-試料6(実施例)-

先に準備した誘電体セラミック粉末100重量部と、メチルエチルケトン70重量部と、テルビネオール10重量部と、直径1mmのジルコニア製玉石600重量部とを、ボールミルに投入し、16時間湿式混合を行なった。

【0120】次に、この混合物をステンレス鋼製容器に移し、1昼夜放置して、沈降させた。そして、上澄み液を除去した後、沈降物を対流式オープンに入れて乾燥させ、メチルエチルケトン除去した。

【0121】完全にメチルエチルケトン除去した後、テルビネオール30重量部と、エチルセルロース樹脂5重量部とを添加して得られた混合物を、3本ロールにて混練することによって、誘電体セラミックペーストを得た。次いで、粘度調整用のために、テルビネオール約10重量部添加して、自動乳鉢により分散・調整した。

【0122】-試料7(比較例)-

先に準備した誘電体セラミック粉末100重量部と、テルビネオール40重量部と、エチルセルロース樹脂5重量部とを、自動乳鉢で混合した後、3本ロールで良く混練して、誘電体セラミックペーストを得た。

【0123】(積層セラミックコンデンサの作製)先に用意した誘電体セラミックグリーンシートの主面上に内部電極を形成するため、導電性ペーストをスクリーン印刷し、80℃で10分間乾燥した。なお、内部電極の寸法、形状および位置は、後の工程で得られる積層体チップに適合するように設定した。次に、誘電体セラミックグリーンシートの主面上に段差吸収用誘電体セラミックグリーン層を形成するため、試料1ないし7に係る各誘電体セラミックペーストをスクリーン印刷し、80℃で10分間乾燥した。内部電極および段差吸収用誘電体セラミックグリーン層の各厚みは、乾燥後において、1 μ m(焼成後の厚みは0.5 μ m)になるようにした。

【0124】次に、上述のように内部電極および段差吸収用誘電体セラミックグリーン層を形成している200

枚の誘電体セラミックグリーンシートを、内部電極等が付与されていない数10枚の誘電体セラミックグリーンシートで挟み込むように積み重ねて、生の積層体を作製し、この積層体を、80℃で1000Kg/cm²の加圧条件で熱プレスした。

【0125】次に、焼成後において長さ3.2mm×幅1.6mm×厚み1.6mmの寸法となるように、上述の生の積層体を切断刃にて切断することによって、複数の積層体チップを得た。

【0126】次に、ジルコニア粉末が少量散布された焼成用セッター上に、上述の複数の積層体チップを整列させ、室温から250℃まで24時間かけて昇温させ、有機バインダーを除去した。次に、積層体チップを、焼成

炉に投入し、最高1300℃で約20時間のプロファイルにて焼成を行なった。

【0127】次に、得られた焼結体チップをバレルに投入し、端面研磨を施した後、焼結体の両端部に外部電極を設けて、試料となる積層セラミックコンデンサを完成させた。

【0128】(特性の評価) 上述した試料1ないし7に係る誘電体セラミックペーストおよび積層セラミックコンデンサについて、各種特性を評価した。その結果が表1に示されている。

【0129】

【表1】

試料番号	実施例						比較例
	1	2	3	4	5	6	7
固形分(重量%)	66	67	66	67	66	66	67
粘度(Pa・s)	10	12	10	14	10	9	12
分散度	-0.1	-0.2	-0.1	-0.2	-0.1	-0.2	0.3
印刷厚み(μm)	3	2	3	2	3	3	5
Ra(μm)	0.4	0.3	0.4	0.3	0.4	0.3	1.5
構造欠陥不良率(%)	1.5	1	1.3	1	1	1.0	80

【0130】表1における特性評価は、次のように行なった。

【0131】「固形分」：セラミックペースト約1gを精秤し、熱対流式オープンにおいて、150℃で3時間放置した後の重量から算出した。

【0132】「粘度」：セラミックペーストの粘度を、東京計器製E型粘度計を用いて、20℃において、2.5rpmの回転を付与して測定した。

【0133】「分散度」：セラミック粉末の粒度分布を光回折式粒度分布測定装置を用いて測定し、得られた粒度分布から算出した。すなわち、先に準備したセラミック粉末を、超音波ホモジナイザーを用いて水中で分散させ、粒径がこれ以上小さくならないところまで超音波を印加し、そのときのD90の粒径を記録して、これを限界粒径とした。他方、セラミックペーストをエタノール中で希釈し、粒度分布のD90の粒径を記録して、これをペーストの粒径とした。そして、分散度=(ペーストの粒径/限界粒径)-1の式に基づき、分散度を算出した。この分散度は、数値が+であれば、値が0に近いほど、分散性が良いことを示し、数値が-であれば、絶対値が大きいほど、分散性が良いことを示している。

【0134】「印刷厚み」：96%アルミナ基板上に、400メッシュで厚み50μmのステンレス鋼製スクリーンを用いて、乳剤厚み20μmで印刷し、80℃で10分間乾燥することにより、評価用印刷塗膜を形成し、その厚みを、比較触式のレーザ表面粗さ計による測定結果から求めた。

【0135】「Ra(表面粗さ)」：上記「印刷厚み」の場合と同様の評価用印刷塗膜を形成し、その表面粗さ

Ra、すなわち、うねりを平均化した中心線と粗さ曲線との偏差の絶対値を平均化した値を、比較触式のレーザ表面粗さ計による測定結果から求めた。

【0136】「構造欠陥不良率」：得られた積層セラミックコンデンサのための焼結体チップの外観検査、超音波顕微鏡による検査で異常が見られた場合、研磨により内部の構造欠陥を確認し、(構造欠陥のある焼結体チップ数)/(焼結体チップの総数)を構造欠陥不良率とした。

【0137】表1を参照すれば、1次分散工程と2次分散工程とを採用し、2次分散工程において有機バインダーを添加した、この発明の実施例に係る試料1～6によれば、このようなことを行なわなかった比較例としての試料7に比べて、優れた分散性を得ることができ、また、印刷厚み、表面粗さおよび構造欠陥不良率の各項目においても優れた結果を示していることがわかる。

【0138】

【実験例2】実験例2は、積層セラミックインダクタに関するもので、段差吸収用セラミックグリーン層のためのセラミックペーストの製造において、この発明の特徴としての1次分散工程と2次分散工程とを採用したことによる効果を確認するために実施したものである。

【0139】(セラミック粉末の準備) 酸化第二鉄が49.0モル%、酸化亜鉛が29.0モル%、酸化ニッケルが14.0モル%、および酸化銅が8.0モル%となるように秤量し、ボールミルを用いて湿式混合した後、脱水乾燥させた。次いで、750℃で1時間仮焼した後、粉砕することによって、磁性体セラミック粉末を得た。

【0140】(セラミックスラリーの準備およびセラミックグリーンシートの作製) 先に準備した磁性体セラミック粉末100重量部と、マレイン酸共重合体からなる分散剤0.5重量部と、メチルエチルケトン30重量部およびトルエン20重量部からなる溶剤とを、直径1mmのジルコニア製玉石600重量部とともに、ボールミルに投入し、4時間攪拌した後、有機バインダとしての中重合度かつ高ブチラール化度のポリビニルブチラール7重量部と、可塑剤としてDOP3重量部と、エタノール20重量部とを添加し、20時間湿式混合を行なって、磁性体セラミックスラリーを得た。

【0141】そして、この磁性体セラミックスラリーに対して、ドクターブレード法を適用して、厚さ20 μ m(焼成後の厚みは15 μ m)の磁性体セラミックグリーンシートを成形した。乾燥は、80℃で、5分間行なった。

【0142】(導電性ペーストの準備) Ag/Pd=80/20の金属粉末100重量部と、エチルセルロース4重量部と、アルキッド樹脂2重量部と、ブチルカルビトールアセテート35重量部とを、3本ロールで混練した後、テルビネオール35重量部を加えて粘度調整を行なった。

【0143】(段差吸収用セラミックグリーン層のためのセラミックペーストの準備)

—試料8(実施例)—

先に準備した磁性体セラミック粉末100重量部と、メチルエチルケトン70重量部と、直径1mmのジルコニア製玉石600重量部とを、ボールミルに投入し、1.6時間湿式混合を行なった。

【0144】次に、この混合物をステンレス鋼製容器に移し、1昼夜放置して、沈降させた。そして、上澄み液を除去した後、沈降物を対流式オープンに入れて乾燥させ、溶剤としてのメチルエチルケトンを除去した。

【0145】完全にメチルエチルケトンを除去した後、テルビネオール40重量部と、エチルセルロース樹脂5重量部とを添加して得られた混合物を、3本ロールにて混練することによって、磁性体セラミックペーストを得た。次いで、粘度調整用のために、テルビネオール10~20重量部添加して、自動乳鉢により分散・調整した。

【0146】—試料9(実施例)—

先に準備した磁性体セラミック粉末100重量部と、メチルエチルケトン70重量部と、有機分散剤としてのポリアクリル酸4級アンモニウム塩分散剤(重量平均分子量1000)0.5重量部と、直径1mmのジルコニア製玉石600重量部とを、ボールミルに投入し、1.6時間湿式混合を行なった。

【0147】以後、試料1と同様の操作を経て、磁性体セラミックペーストを得た。

【0148】—試料10(実施例)—

先に準備した磁性体セラミック粉末100重量部と、メチルエチルケトン70重量部と、直径1mmのジルコニア製玉石600重量部とを、ボールミルに投入し、1.6時間湿式混合を行なった。

【0149】次に、この混合物をステンレス鋼製容器に移し、1昼夜放置して、沈降させた。そして、上澄み液を除去した後、沈降物を対流式オープンに入れて乾燥させ、メチルエチルケトンを除去した。

【0150】完全にメチルエチルケトンを除去した後、プラネタリーミキサーによってエチルセルロース樹脂5重量部をテルビネオール40重量部に予め溶解させた樹脂溶液すなわち有機ビヒクルを添加して得られた混合物を、3本ロールにて混練することによって、磁性体セラミックペーストを得た。次いで、粘度調整用のために、テルビネオール10~20重量部添加して、自動乳鉢により分散・調整した。

【0151】—試料11(実施例)—

先に準備した磁性体セラミック粉末100重量部と、メチルエチルケトン70重量部と、直径1mmのジルコニア製玉石600重量部とを、ボールミルに投入し、1.6時間湿式混合を行なった。

【0152】次に、この混合物を、絶対 μ 過20 μ mのフィルタにより、加圧下で μ 過した。

【0153】次に、この μ 過後の混合物をステンレス鋼製容器に移し、1昼夜放置して、沈降させた。そして、上澄み液を除去した後、沈降物を対流式オープンに入れて乾燥させ、メチルエチルケトンを除去した。

【0154】完全にメチルエチルケトンを除去した後、テルビネオール40重量部と、エチルセルロース樹脂5重量部とを添加して得られた混合物を、3本ロールにて混練することによって、磁性体セラミックペーストを得た。次いで、粘度調整用のために、テルビネオール10~20重量部添加して、自動乳鉢により分散・調整した。

【0155】—試料12(実施例)—

先に準備した磁性体セラミック粉末100重量部と、メチルエチルケトン70重量部と、直径1mmのジルコニア製玉石600重量部とを、ボールミルに投入し、1.6時間湿式混合を行なった。

【0156】次に、この混合物をステンレス鋼製容器に移し、1昼夜放置して、沈降させた。そして、上澄み液を除去した後、沈降物を対流式オープンに入れて乾燥させ、メチルエチルケトンを除去して、乾燥させた粉体を得た。

【0157】他方、プラネタリーミキサーによってエチルセルロース樹脂5重量部をテルビネオール40重量部に予め溶解させた樹脂溶液を、絶対 μ 過20 μ mのフィルタにより μ 過し、有機ビヒクルを得た。

【0158】次に、前の乾燥粉体とこの有機ビヒクルとを混合し、この混合物を、3本ロールにて混練すること

によって、磁性体セラミックペーストを得た。次いで、粘度調整用のために、テルピネオール10～20重量部添加して、自動乳鉢により分散・調整した。

【0159】—試料13（比較例）—

先に準備した磁性体セラミック粉末100重量部と、テルピネオール40重量部と、エチルセルロース樹脂5重量部とを、自動乳鉢で混合した後、3本ロールで良く混練して、磁性体セラミックペーストを得た。

【0160】（積層セラミックインダクタの作製）複数の磁性体セラミックグリーンシートの積層後にコイル状に延びるコイル導体が形成できるように、先に用意した磁性体セラミックグリーンシートの所定の位置に、ビアホール導体のための貫通孔を形成するとともに、磁性体セラミックグリーンシートの主面上にコイル導体膜および貫通孔内にビアホール導体を形成するため、導電性ペーストをスクリーン印刷し、80℃で10分間乾燥した。次に、磁性体セラミックグリーンシート上に、段差吸収用磁性体セラミックグリーン層を形成するため、試料8ないし13に係る各磁性体セラミックペーストをスクリーン印刷し、80℃で10分間乾燥した。コイル導体膜および段差吸収用磁性体セラミックグリーン層の各厚みは、乾燥後において、30μm（焼成後の厚みは20μm）になるようにした。

【0161】次に、上述のようにコイル導体膜およびビ

アホール導体ならびに段差吸収用セラミックグリーン層を形成している11枚の磁性体セラミックグリーンシートを、コイル導体が形成されるように重ねるとともに、その上下にコイル導体膜等を形成していない磁性体セラミックグリーンシートを重ねて、生の積層体を作製し、この積層体を、80℃で1000Kg/cm²の加圧下で熱プレスした。

【0162】次に、焼成後において長さ3.2mm×幅1.6mm×厚み1.6mmの寸法となるように、上述の生の積層体を切断刃にて切断することによって、複数の積層体チップを得た。

【0163】次に、上述の積層体チップを400℃で2時間加熱することによって、有機バインダを除去した後、920℃で90分間の焼成を行なった。

【0164】次に、得られた焼結体チップをバレルに投入し、端面研磨を施した後、焼結体の両端部に主成分が銀である外部電極を設けて、試料となるチップ状の積層セラミックインダクタを完成させた。

【0165】（特性の評価）上述した試料8ないし13に係るセラミックペーストおよび積層セラミックインダクタについて、各種特性を評価した結果が表2に示されている。

【0166】

【表2】

試料番号	実施例						比較例
	8	9	10	11	12	13	
固形分(産土%)	70	71	70	71	70	70	/1
粘度(Pa・s)	20	22	20	22	21	21	
分散度	0.3	0.2	0.2	0.2	0.1	1.0	
印刷厚み(μm)	10	12	13	11	12	16	
Ra(μm)	0.5	0.5	0.6	0.4	0.5	1.7	
構造欠陥不良率(%)	2.0	0.5	1.0	0.5	0.5	70	

【0167】表2における特性評価方法は、表1の場合と同様である。

【0168】表2を参照すれば、表1に示した実験例1の場合と同様、1次分散工程と2次分散工程とを採用し、2次分散工程において有機バインダを添加した、この発明の実施例に係る試料8～12によれば、このようなことを行なわなかった比較例としての試料13に比べて、優れた分散性を得ることができ、また、印刷厚み、表面粗さおよび構造欠陥不良率の各項目においても優れた結果を示していることがわかる。

【0169】以上、この発明に係るセラミックペーストに含まれるセラミック粉末として、誘電体セラミック粉末または磁性体セラミック粉末が用いられる場合について説明したが、この発明では、用いられるセラミック粉末の電気的特性に左右されるものではなく、したがって、たとえば、絶縁体セラミック粉末あるいは圧電体セラミック粉末等を用いても、同様の効果を期待できるセラミックペーストを得ることができる。

【0170】

【発明の効果】以上のように、この発明によれば、セラミックペーストを製造するにあたって、少なくともセラミック粉末と第1の有機溶剤とを含む1次混合物を分散処理する1次分散工程と、1次分散工程の後、1次混合物から第1の有機溶剤を加熱により選択的に除去する除去工程と、除去工程の後、第1の有機溶剤が除去された1次混合物に有機バインダを加えた2次混合物を分散処理する2次分散工程と、第1の有機溶剤より高沸点の第2の有機溶剤を1次混合物および／または前記2次混合物に含ませる工程とが実施されるので、セラミックペーストに含まれるセラミック粉末の分散性を優れたものとすることができる。そのため、極めて薄いセラミックグリーン層を、高いパターン精度をもって形成しなければならない場合において、このようなセラミックペーストを有利に用いることができる。

【0171】したがって、この発明によれば、積層型セラミック電子部品において、内部回路要素膜の厚みによ

る段差を実質的になくすようにセラミックグリーンシートの主面上であって内部回路要素膜が形成されない領域に段差吸収用セラミックグリーン層を形成するために、上述のようなセラミックペーストが用いられることによって、クラックやデラミネーション等の構造欠陥のない信頼性の高い積層型セラミック電子部品を実現することができる。

【0172】また、この発明によれば、積層型セラミック電子部品の小型化かつ軽量化の要求に十分に対応することが可能となり、この発明が積層セラミックコンデンサに適用された場合、積層セラミックコンデンサの小型化かつ大容量化を有利に図ることができ、また、この発明が積層セラミックインダクタに適用された場合、積層セラミックインダクタの小型化かつ高インダクタンス化を有利に図ることができる。

【0173】高沸点の第2の有機溶剤が、2次分散工程において加えられる場合には、除去工程において、1次混合物に第2の有機溶剤を存在させないようにすることができるので、第1の有機溶剤をより容易に除去することができる。

【0174】上述の場合、有機バインダが第2の有機溶剤に予め溶解した状態で加えられたり、より好ましくは、このように第2の有機溶剤に予め溶解した有機バインダが濾過された後に加えられたりすると、セラミックペースト中に混入し得る有機バインダの未溶解物を少なくすることができる。

【0175】他方、1次分散工程において分散処理される1次混合物が、第2の有機溶剤をさらに含む場合には、第2の有機溶剤による1次混合物の粘度の低下を期待できるので、1次分散工程を実施したとき、この粘度の低下によるセラミック粉末の分散性の向上を期待することができる。

【0176】上述の場合、第1の有機溶剤の沸点と第2の有機溶剤の沸点との差を50℃以上とすることにより、除去工程において、加熱処理による第1の有機溶剤のみの選択的な除去をより容易にすることができる。

【0177】また、この発明において、セラミックペーストを用意する工程が、1次分散工程の後であって、除去工程の前に、1次混合物を濾過する工程をさらに備えていると、セラミックペースト中に混入することがある、異物、セラミック粉末の凝集物等を除去することができ、より分散性の高いセラミックペーストを確実に得ることができる。また、焼成後のセラミック層においてピンホールを減少させる効果も期待できる。

【0178】また、この発明に係る積層型セラミック電子部品の製造方法において、セラミックグリーンシート

を成形するために用いられるセラミックスラリーが、段差吸収用セラミックグリーン層を形成するためのセラミックペーストに含まれるセラミック粉末と実質的に同じ組成を有するセラミック粉末を含むようにすると、セラミックグリーンシートと段差吸収用セラミックグリーン層との焼結性を一致させることができ、このような焼結性の不一致によるクラックやデラミネーションの発生を防止することができる。

【図面の簡単な説明】

【図1】この発明にとって興味ある、かつこの発明の一実施形態による、積層セラミックコンデンサの製造方法を説明するためのもので、生の積層体3aの一部を図解的に示す断面図である。

【図2】図1に示した積層セラミックコンデンサの製造方法において作製される複合構造物6の一部を破断して示す平面図である。

【図3】図1に示した積層セラミックコンデンサの製造方法において作製される積層体チップ4aを図解的に示す断面図である。

【図4】この発明の他の実施形態による積層セラミックインダクタを製造するために用意される生の積層体13を構成する要素を分解して示す斜視図である。

【図5】図4に示した生の積層体13を焼成して得られた積層体チップ12を備える積層セラミックインダクタ11の外観を示す斜視図である。

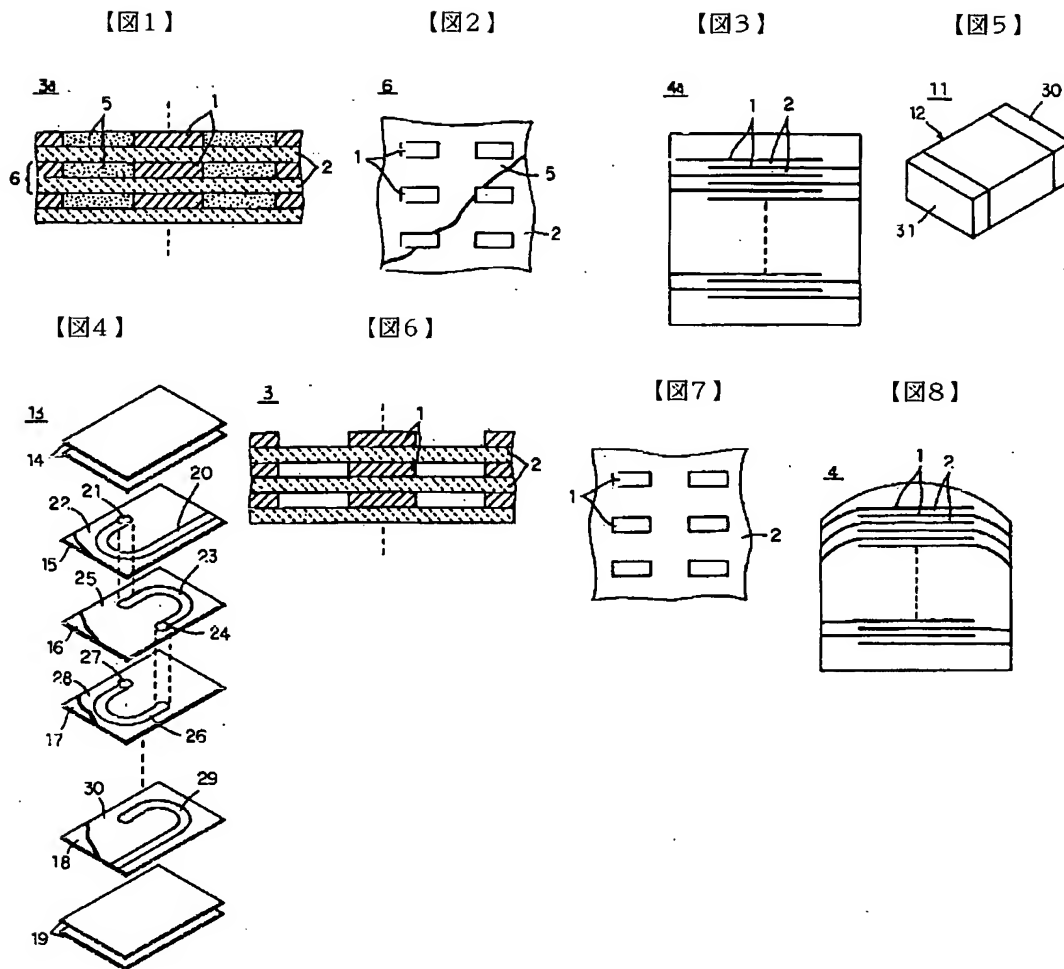
【図6】この発明にとって興味ある従来の積層セラミックコンデンサの製造方法を説明するためのもので、生の積層体3の一部を図解的に示す断面図である。

【図7】図6に示した積層セラミックコンデンサの製造方法において作製される内部電極1が形成されたセラミックグリーンシート2の一部を示す平面図である。

【図8】図6に示した積層セラミックコンデンサの製造方法において作製される積層体チップ4を図解的に示す断面図である。

【符号の説明】

- 1 内部電極（内部回路要素膜）
- 2, 14～19 セラミックグリーンシート
- 3a, 13 生の積層体
- 4a, 12 積層体チップ
- 5, 22, 25, 28, 30 段差吸収用セラミックグリーン層
- 6 複合構造物
- 11 積層セラミックインダクタ（積層型セラミック電子部品）
- 20, 23, 26, 29 コイル導体膜（内部回路要素膜）



フロントページの続き

(51)Int.Cl. ⁷	識別記号	F I	(参考)
H 0 1 F 17/00		H 0 1 G 4/30	3 1 1 F 5 E 0 6 2
41/04		B 2 8 B 11/00	Z 5 E 0 7 0
H 0 1 G 4/30	3 1 1	C 0 4 B 35/00	Y 5 E 0 8 2

- (72)発明者 木村 幸司
京都府長岡京市天神二丁目26番10号 株式
会社村田製作所内
- (72)発明者 加藤 浩二
京都府長岡京市天神二丁目26番10号 株式
会社村田製作所内
- (72)発明者 鈴木 宏始
京都府長岡京市天神二丁目26番10号 株式
会社村田製作所内

Fターム(参考) 4G030 AA10 AA16 AA27 AA29 AA31
AA32 BA09 CA03 CA07 CA08
GA01 GA14 GA15 GA16 GA17
GA18
4G052 DA05 DA08 DB02 DC04 DC05
DC06
4G054 AA06 AB01 BA02 BA32
4G055 AA08 AB01 AC09 BA22 BA87
BB12
5E001 AB03 AH05 AJ01 AJ02
5E062 DD04
5E070 AA01 AB02 BA12 BB03 CB03
CB13 CB17
5E082 AB03 BC39 EE04 EE11 EE23
EE35 FF05 FG06 FG26 FG54
KK01 LL02 MM21 MM22 MM24